



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6 :</sup> <b>C01B 33/141, 33/193, C09D 5/08, C04B 22/06, D21H 17/68 // C04B 103:12</b>		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 96/01787</b> (43) Date de publication internationale: 25 janvier 1996 (25.01.96)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR95/00901 (22) Date de dépôt international: 5 juillet 1995 (05.07.95)		(81) Etats désignés: AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, DE, EE, FI, GE, HU, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA, US, UZ, VN, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), brevet ARIPO (KE, MW, SD, SZ, UG).	
(30) Données relatives à la priorité: 94/08430 7 juillet 1994 (07.07.94) FR		Publiée Avec rapport de recherche internationale.	
(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR).			
(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): PRAT, Evelyne [FR/FR]; 3, rue Lavoisier, F-93500 Pantin (FR). FROUIN, Laurent [FR/FR]; 2, rue de la Bergère, F-94240 L'Hay-les-Roses (FR).			
(74) Mandataire: POLUS, Camille; Cabinet Lavoix, 2, place d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris Cédex 09 (FR).			
<p>(54) Title: CONCENTRATED SUSPENSION OF PRECIPITATION SILICA, METHODS OF PREPARATION AND UTILISATIONS OF SAID SUSPENSION</p> <p>(54) Titre: SUSPENSION CONCENTREE DE SILICE DE PRÉCIPITATION, PROCÉDES POUR SA PRÉPARATION ET UTILISATIONS DE CETTE SUSPENSION</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to an aqueous suspension of precipitation silica, characterized in that its concentration of dry material is comprised between 10 and 40 % by weight, its viscosity is lower than <math>4.10^{-2}</math> Pa.s for a shearing of <math>50 \text{ s}^{-1}</math> and the quantity of silica contained in the supernatant obtained after centrifugation of said suspension at 7500 rpm during 30 minutes represents more than 50 % of the weight of silica contained in the suspension. The grain size distribution of suspended agglomerates is such that their medium diameter <math>D_{50}</math> is smaller than <math>5 \mu\text{m}</math> and the disagglomeration factor <math>F_D</math> is higher than 3 ml. Said suspension may be used for producing anti-corrosion coatings, for the preparation of concretes, paper or mineral glues.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>L'invention concerne une suspension aqueuse de silice de précipitation, caractérisée en ce que sa teneur en matière sèche est comprise entre 10 et 40 % en poids, sa viscosité est inférieure à <math>4.10^{-2}</math> pa.s pour un cisaillement de <math>50 \text{ s}^{-1}</math> et la quantité de silice contenue dans le surmangeant obtenu après centrifugation de ladite suspension à 7500 tours par minute pendant 30 minutes représente plus de 50 % du poids de la silice contenue dans la suspension. La répartition granulométrique des agglomérats en suspension est telle que leur diamètre médian <math>D_{50}</math> est inférieur à <math>5 \mu\text{m}</math> et le facteur de désagglomération <math>F_D</math> est supérieur à 3 ml. Cette suspension peut être utilisée pour la réalisation de revêtements anti-corrosion, pour la préparation de bétons, de papier ou de colles minérales.</p>			

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

<sup>1</sup>  
Suspension concentrée de silice de précipitation,  
procédés pour sa préparation et utilisations de cette suspen-  
sion.

La présente invention concerne une suspension aqueuse de silice de précipitation.

Les suspensions aqueuses de silice sont utilisées dans des domaines très variés, et notamment  
5 l'industrie papetière ou du béton.

Pour ces diverses applications, il est intéressant de disposer de suspensions présentant une teneur en matière sèche élevée. Or, de telles suspensions présentent des viscosités très élevées, ce qui entraîne  
10 des difficultés de pompage et réduit donc les possibilités d'utilisation industrielle.

De plus, ces suspensions ont tendance à sédimerter ou à gélifier et présentent de ce fait une instabilité qui les rend difficilement transportables ou  
15 stockables. On observe en effet très souvent à l'issue du transport ou après une plus ou moins longue période de stockage la formation d'un gel ou le dépôt d'une couche dure surmontée d'une bouillie fluide mais pauvre en matière sèche. Il est alors souvent impossible de remettre la silice en suspension ou d'obtenir une  
20 bouillie présentant une viscosité suffisamment faible pour être pompable et donc utilisable industriellement.

Le but de la présente invention est donc de fournir des suspensions aqueuses de silice à forte teneur  
25 en matière sèche présentant une faible viscosité et une bonne stabilité dans le temps.

Ainsi, plus précisément, l'invention a pour objet une suspension aqueuse de silice de précipitation, caractérisée en ce que sa teneur en matière sèche est comprise entre 10 et 40 %, sa viscosité est inférieure à  $4 \cdot 10^{-2}$  Pa.s pour un cisaillement de 50  $s^{-1}$  et la quantité de silice contenue dans le surnageant obtenu après centrifugation de ladite suspension à 7500 tours par

minute pendant 30 minutes, représente plus de 50 % du poids de la silice contenue dans la suspension.

De préférence, la teneur en matière sèche de ladite suspension est comprise entre 15 et 35 % en poids.

5 La viscosité de ladite suspension est avantageusement inférieure à  $2.10^{-2}$  Pa.s pour un cisaillement de  $50\text{ s}^{-1}$ .

La suspension selon l'invention est très stable et sa stabilité peut être appréciée grâce à un test de sédimentation qui consiste à centrifuger ladite suspension à 7500 tr/min pendant 30 minutes. La quantité de silice contenue dans le surnageant obtenu à l'issue de cette centrifugation, mesurée après séchage du surnageant à 160 °C jusqu'à obtention d'un poids constant de matière, représente plus de 50 %, de préférence plus de 60 % du poids de la silice contenue dans la suspension.

20 Avantageusement, la quantité de silice contenue dans le surnageant obtenu après centrifugation représente plus de 70 %, en particulier plus de 90 % du poids de la silice contenue dans la suspension.

Une autre caractéristique de la suspension selon l'invention concerne la granulométrie des particules de silice en suspension.

25 En effet, les suspensions de silice concentrées connues jusqu'à présent, outre leur viscosité élevée, présentent l'inconvénient de comporter en suspension des agglomérats de grande taille rendant en particulier difficile l'injection en milieu poreux.

30 La répartition granulométrique des matières en suspension peut être définie au moyen du diamètre médian  $D_{50}$ , qui est le diamètre de grain tel que 50% de la population de grains en suspension présentent un diamètre inférieur.

35 De même,  $D_{95}$  représente le diamètre de grain tel que 95% de la population de grains en suspension

présentent un diamètre inférieur.

Une autre grandeur caractéristique des suspensions est le facteur de désagglomération  $F_d$ . Ce facteur, d'autant plus élevé que la suspension de silice 5 est désagglomérée, est indicatif du taux de fines, c'est-à-dire du taux de particules de taille inférieure à 0,1  $\mu\text{m}$  qui ne sont pas détectées par un granulomètre.

$F_d$  est mesuré en introduisant dans un granulomètre un volume connu  $V$  de suspension diluée de manière 10 à obtenir une teneur en silice de 4 % en poids et est égal au rapport  $(10 \times V \text{ en ml}) / (\text{concentration optique détectée par le granulomètre})$ .

Les agglomérats de silice présents dans la suspension selon l'invention sont de faible taille.

15 De préférence, la répartition granulométrique des agglomérats en suspension est telle que leur diamètre médian  $D_{50}$  est inférieur à 5  $\mu\text{m}$  et le facteur de désagglomération  $F_d$  est supérieur à 3 ml.

20 Avantageusement, le diamètre  $D_{50}$  est inférieur à 2  $\mu\text{m}$ , le facteur  $F_d$  est supérieur à 13 ml et en outre, le diamètre  $D_{95}$  est inférieur à 20  $\mu\text{m}$ .

25 De préférence, la suspension selon l'invention comprend un gâteau de filtration provenant d'une réaction de précipitation (désigné par la suite par "gâteau de précipitation") qui est lavé si nécessaire et ensuite délitée.

30 Selon un mode de réalisation de l'invention, le délitage se fait entre autres par voie chimique, de sorte que la suspension comprend de l'aluminium en quantité telle que le rapport pondéral  $\text{Al/SiO}_2$  soit compris entre 1000 et 3300 ppm.

Ladite suspension peut être préparée suivant différents procédés décrits ci-dessous et qui sont également des objets de la présente invention.

35 La synthèse de la silice se fait par une

réaction de précipitation (A) mettant en oeuvre un silicate de métal alcalin  $\text{SiO}_2/\text{nM}_2\text{O}$ , n étant le rapport molaire du silicate, et un agent acidifiant. Ensuite, dans une étape (B), le gâteau de précipitation est séparé 5 du mélange réactionnel, puis dans une étape (C) est transformé en une suspension possédant les propriétés désirées.

Pour la réaction de précipitation, on peut utiliser en tant que silicate toute forme courante de 10 silicates tels que métasilicates, disilicates et avantageusement un silicate de métal alcalin M dans lequel M est le sodium ou le potassium.

Dans le cas où l'on utilise le silicate de 15 sodium, celui-ci présente avantageusement un rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  compris entre 2 et 4, plus particulièrement entre 3,0 et 3,7.

Le choix de l'agent acidifiant et du silicate se fait d'une manière bien connue en soi. On peut rappeler qu'on utilise généralement comme agent acidifiant un acide minéral fort tel que l'acide sulfurique, 20 l'acide phosphorique, l'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique, ou un acide organique tel que l'acide acétique, l'acide formique ou l'acide carbonique.

De manière générale, on préfère employer, 25 comme agent acidifiant, l'acide sulfurique et, comme silicate, le silicate de sodium.

Dans un premier mode de réalisation de l'invention, on réalise la précipitation (A) de la manière suivante :

(i) on forme un pied de cuve initial comportant une partie de la quantité totale du silicate de métal alcalin M engagé dans la réaction, la concentration en silicate exprimée en  $\text{SiO}_2$ , dans ledit pied de cuve étant inférieure à 20 g/l,

(ii) on ajoute l'agent acidifiant audit pied

de cuve initial jusqu'à ce qu'au moins 5 % de la quantité de M<sub>2</sub>O présente dans ledit pied de cuve initial soient neutralisés,

5 (iii) on ajoute au milieu réactionnel simultanément de l'agent acidifiant et la quantité restante de silicate de métal alcalin M telle que la rapport (quantité de silice ajoutée)/(quantité de silice présente dans le pied de cuve initial) soit compris entre 10 et 100. Ce dernier rapport est appelé taux de consolidation.

10 Il a été ainsi trouvé qu'une concentration très faible en silicate exprimée en SiO<sub>2</sub>, dans le pied de cuve initial ainsi qu'un taux de consolidation approprié lors de l'étape d'addition simultané constituaient des 15 conditions importantes pour conférer aux produits obtenus leurs excellentes propriétés.

De préférence, dans ce mode de réalisation, on opère comme suit :

20 On forme tout d'abord un pied de cuve qui comprend du silicate. La quantité de silicate présente dans ce pied de cuve initial ne représente avantageusement qu'une partie de la quantité totale de silicate engagée dans la réaction.

25 Selon une caractéristique essentielle du procédé de préparation selon l'invention, la concentration en silicate dans le pied de cuve initial est inférieure à 20 g de SiO<sub>2</sub>, par litre. De préférence, cette concentration est d'au plus 11 g/l et, éventuellement, d'au plus 8 g/l.

30 Les conditions imposées à la concentration en silicate dans le pied de cuve initial conditionnent en partie les caractéristiques des silices obtenues.

35 Le pied de cuve initial peut comprendre un électrolyte. Néanmoins, de préférence, aucun électrolyte n'est utilisé au cours du procédé de préparation selon

l'invention : en particulier, de manière préférée, le pied de cuve initial ne comprend pas d'électrolyte.

Le terme électrolyte s'entend ici dans son acceptation normale, c'est-à-dire qu'il signifie toute substance ionique ou moléculaire qui, lorsqu'elle est en solution, se décompose ou se dissocie pour former des ions ou des particules chargées. On peut citer comme électrolyte un sel du groupe des sels des métaux alcalins et alcalino-terreux, notamment le sel du métal de silicate de départ et de l'agent acidifiant, par exemple le sulfate de sodium dans le cas de la réaction d'un silicate de sodium avec l'acide sulfurique.

La deuxième étape consiste à ajouter l'agent acidifiant dans le pied de cuve de composition décrite plus haut.

Ainsi, dans cette deuxième étape, on ajoute l'agent acidifiant audit pied de cuve initial jusqu'à ce qu'au moins 5 %, de préférence au moins 50 %, de la quantité de  $M_2O$  présente dans ledit pied de cuve initial soient neutralisés.

De manière préférée, dans cette deuxième étape, on ajoute l'agent acidifiant audit pied de cuve initial jusqu'à ce que 50 à 99 % de la quantité de  $M_2O$  présente dans ledit pied de cuve initial soient neutralisés.

L'agent acidifiant peut être dilué ou concentré ; sa normalité peut être comprise entre 0,4 et 36 N, par exemple entre 0,6 et 1,5 N.

En particulier, dans le cas où l'agent acidifiant est l'acide sulfurique, sa concentration est de préférence comprise entre 40 et 180 g/l, par exemple entre 60 et 130 g/l.

Une fois qu'est atteinte la valeur souhaitée de la quantité de  $M_2O$  neutralisé, on procède alors à une addition simultanée (étape (iii)) d'agent acidifiant et

d'une quantité de silicate de métal alcalin M telle que le taux de consolidation, c'est-à-dire le rapport (quantité de silice ajoutée)/(quantité de silice présente dans le pied de cuve initial) soit compris entre 10 et 5 100, de préférence entre 12 et 50, en particulier entre 13 et 40.

De manière préférée, pendant toute l'étape (iii), la quantité d'agent acidifiant ajoutée est telle que 80 à 99 %, par exemple 85 à 97 %, de la quantité de 10  $M_2O$  ajoutée soient neutralisés.

L'agent acidifiant utilisé lors de l'étape (iii) peut être dilué ou concentré ; sa normalité peut être comprise entre 0,4 et 36 N, par exemple entre 0,6 et 1,5 N.

15 En particulier, dans le cas où cet agent acidifiant est l'acide sulfurique, sa concentration est de préférence comprise entre 40 et 180 g/l, par exemple entre 60 et 130 g/l.

20 En général, le silicate de métal alcalin M ajouté lors de l'étape (iii) présente une concentration exprimée en silice comprise entre 40 et 330 g/l, par exemple entre 60 et 250 g/l.

25 La réaction de précipitation proprement dite est terminée lorsque l'on a ajouté toute la quantité restante de silicate.

Il est avantageux d'effectuer, notamment après l'addition simultanée précitée, un mûrissement du milieu réactionnel, ce mûrissement pouvant par exemple durer de 1 à 60 minutes, en particulier de 5 à 30 30 minutes.

Il est enfin souhaitable, après la précipitation, dans une étape ultérieure, notamment avant le mûrissement éventuel, d'ajouter au milieu réactionnel une quantité supplémentaire d'agent acidifiant. Cette 35 addition se fait généralement jusqu'à l'obtention d'une

valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 3 et 6,5, de préférence entre 4 et 5,5. Elle permet notamment de neutraliser toute la quantité de  $M_2O$  ajoutée lors de l'étape (iii).

5 L'agent acidifiant utilisé lors de cette addition est généralement identique à celui employé lors de l'étape (iii) du procédé de préparation selon l'invention.

10 La température du milieu réactionnel est habituellement comprise entre 60 et 98°C.

De préférence, l'addition d'agent acidifiant lors de l'étape (ii) s'effectue dans un pied de cuve initial dont la température est comprise entre 60 et 96°C.

15 Selon une variante de l'invention, la réaction est effectuée à une température constante comprise entre 75 et 96°C. Selon une autre variante de l'invention, la température de fin de réaction est plus élevée que la température de début de réaction : ainsi, 20 on maintient la température au début de la réaction de préférence entre 70 et 96°C, puis on augmente la température en cours de réaction en quelques minutes, de préférence jusqu'à une valeur comprise entre 80 et 98°C, valeur à laquelle elle est maintenue jusqu'à la fin de 25 la réaction.

On obtient, à l'issue des opérations qui viennent d'être décrites, une bouillie de silice qui est ensuite séparée (séparation liquide-solide).

30 En variante, selon un autre mode de réalisation de l'invention, on réalise la précipitation (A) de la manière suivante :

(i) on forme un pied de cuve initial comportant au moins une partie de la quantité totale du silicate de métal alcalin M engagé dans la réaction et 35 un électrolyte, la concentration en silicate exprimée en

$\text{SiO}_2$ , dans ledit pied de cuve initial étant inférieure à 100 g/l et la concentration en électrolyte dans ledit pied de cuve initial étant inférieure à 17 g/l ;

5 (ii) on ajoute l'agent acidifiant audit pied de cuve jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel d'au moins environ 7 ;

(iii) on ajoute au milieu réactionnel de l'agent acidifiant et, le cas échéant, simultanément la quantité restante du silicate.

10 Il a été ainsi trouvé qu'une concentration faible en silicate et en électrolyte dans le pied de cuve initial constituaient des conditions importantes pour conférer aux produits obtenus leurs excellentes propriétés.

15 De préférence, dans ce mode de réalisation, on opère comme suit :

On forme tout d'abord un pied de cuve qui comprend du silicate ainsi qu'un électrolyte. La quantité de silicate présente dans le pied de cuve peut soit être 20 égale à la quantité totale engagée dans la réaction, soit ne représenter qu'une partie de cette quantité totale.

25 Comme électrolyte, on utilise en particulier un sel du groupe des sels des métaux alcalins et alcalino-terreux et de préférence le sel du métal de silicate de départ et de l'agent acidifiant, par exemple le sulfate de sodium dans le cas de la réaction d'un silicate de sodium avec l'acide sulfurique.

30 Selon une caractéristique essentielle du procédé de préparation selon l'invention, la concentration en électrolyte dans le pied de cuve initial est inférieure à 17 g/l, de préférence inférieure à 14 g/l.

35 Selon une autre caractéristique essentielle dudit procédé, la concentration en silicate exprimée en  $\text{SiO}_2$ , dans le pied de cuve initial est inférieure à 100 g de  $\text{SiO}_2$  par litre. De préférence, cette concentration est

inférieure à 80 g/l, notamment à 70 g/l. En particulier, lorsque l'acide utilisé pour la neutralisation présente une concentration élevée, notamment supérieure à 70 %, il convient alors de travailler avec un pied de cuve initial de silicate dont la concentration en SiO<sub>2</sub> est inférieure à 80 g/l.

La deuxième étape consiste à ajouter l'agent acidifiant dans le pied de cuve de composition décrite plus haut.

10 Cette addition qui entraîne une baisse corrélative du pH du milieu réactionnel se fait jusqu'à ce que l'on atteigne une valeur d'au moins environ 7, généralement comprise entre 7 et 8.

15 Une fois cette valeur atteinte, et dans le cas d'un pied de cuve de départ ne comprenant qu'une partie de la quantité totale du silicate engagé, on procède alors avantageusement à une addition simultanée d'agent acidifiant et de la quantité restante de silicate.

20 La réaction de précipitation proprement dite est terminée lorsque l'on a ajouté tout la quantité restante de silicate.

25 Il est avantageux à la fin de la précipitation et notamment après l'addition simultanée précitée, d'effectuer un mûrissement du milieu réactionnel, ce mûrissement pouvant par exemple durer de 5 minutes à 1 heure.

Il est également possible dans tous les cas (c'est-à-dire aussi bien dans le cas d'un pied de cuve de départ ne comprenant qu'une partie de la quantité totale du silicate engagé), après la précipitation, dans une étape ultérieure éventuelle, d'ajouter au milieu réactionnel une quantité supplémentaire d'agent acidifiant. Cette addition se fait généralement jusqu'à l'obtention d'une valeur de pH comprise entre 3 et 6,5,

de préférence entre 4 et 6,5.

La température du milieu réactionnel est généralement comprise entre 70 et 98°C.

Selon une variante de l'invention, la réaction est effectuée à une température constante comprise entre 80 et 95°C. Selon une autre variante de l'invention, la température de fin de réaction est plus élevée que la température de début de réaction : ainsi, on maintient la température au début de la réaction de préférence entre 70 et 95°C, puis on augmente la température en quelques minutes, de préférence jusqu'à une valeur comprise entre 80 et 98°C, à laquelle elle est maintenue jusqu'à la fin de la réaction.

On obtient, à l'issue des opérations qui viennent d'être décrites, une bouillie de silice.

L'étape (B) du procédé consiste en la séparation d'un gâteau de précipitation à partir de cette bouillie obtenue suivant l'un ou l'autre des modes opératoires. La séparation se fait selon tout moyen connu et notamment par filtration avec un filtre à bande, un filtre presse, un filtre rotatif sous vide ou par centrifugation. On recueille alors un gâteau de silice dont l'extrait sec est compris entre 10 et 40 %.

Le gâteau séparé peut être lavé à l'eau pour éliminer des sels de métal alcalin formés lors de la réaction de précipitation. Par exemple, dans le cas où la précipitation met en jeu du silicate de sodium et de l'acide sulfurique, on peut isoler à l'issue de l'étape (B) un gâteau présentant une teneur en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> inférieure à 1,5 % en poids.

Les gâteaux obtenus par filtration presse présentent des extraits secs assez élevés, compris par exemple entre 17 et 30 %. Mais on peut aussi obtenir, notamment par filtration sous vide, des gâteaux dont l'extrait sec est légèrement inférieur, par exemple

compris entre 10 et 15 %.

Après la séparation du gâteau de précipitation, on peut effectuer un réempâtage du gâteau pour augmenter son extrait sec à la valeur souhaitée comprise 5 entre 10 et 40 %.

Le réempâtage consiste à ajouter audit gâteau de la poudre de silice en quantité suffisante.

En particulier, la poudre de silice peut être obtenue par séchage notamment par atomisation d'une 10 partie du gâteau à enrichir.

On peut également obtenir une poudre de silice en effectuant un séchage classique du gâteau après lavage par des solvants organiques. Un tel procédé de séchage sera détaillé par la suite.

15 Le réempâtage permet notamment d'enrichir en silice les gâteaux présentant après la filtration un extrait sec relativement faible (par exemple, inférieur à 15%), de manière à obtenir à l'issu de l'étape (C) une suspension assez concentrée pour l'application recherchée.

20 L'étape (C) est alors mise en oeuvre sur un gâteau de précipitation ayant une teneur en matière sèche comprise entre 10 et 40 % obtenue, selon les cas, après un réempâtage éventuel.

25 La transformation du gâteau en suspension moins visqueuse peut se faire par délitage mécanique. Le délitage peut se produire dans un déliteur/malaxeur, par exemple lors d'une opération de dilution du gâteau avec de l'eau, ou peut être réalisé par broyage humide en 30 faisant passer le gâteau dans un broyeur de type moulin colloïdal ou un broyeur à bille, ou en soumettant le gâteau à des ondes ultrasonores (ultrasonification). De préférence, on effectuera la désagglomération sous ultrasons au moyen d'une sonde ultra-sons de haute puissance.

35 Afin de réduire l'énergie mécanique néces-

saire à la fluidification des gâteaux, on peut procéder simultanément à un délitage chimique.

Pour cela, avantageusement, on peut acidifier la suspension de silice de sorte que son pH soit inférieur à 4. On peut utiliser à cet effet n'importe quel acide.

Une autre possibilité avantageuse consiste à introduire simultanément dans la suspension un acide, notamment de l'acide sulfurique, et un composé de l'aluminium, notamment de l'aluminate de sodium, de sorte que le pH de la suspension reste compris entre 6 et 7 et le rapport pondéral Al/SiO<sub>2</sub> soit compris entre 1000 et 3300 ppm.

Dans une variante du procédé, afin d'augmenter l'extrait sec de la suspension de silice, à l'issue de l'étape de délitage chimique, on peut :

- effectuer une seconde étape de filtration (ou centrifugation) suivie éventuellement d'un lavage,
- chasser une fraction de l'eau (par exemple par évaporation par chauffage de la suspension).

Dans ces deux cas, on pourra procéder, en fin de phase de concentration de la suspension à une réhomogénéisation finale de la suspension par délitage mécanique.

Dans une autre variante de ce procédé, on peut ajouter l'acide sulfurique et l'aluminate de sodium à la bouillie issue de la précipitation, c'est-à-dire après l'étape (A) (iii) et avant les opérations de filtration (B).

La présente invention propose également un autre procédé de transformation (C) du gâteau en suspension par lequel :

(i) on lave ledit gâteau avec des solvants organiques et on séche le gâteau lavé pour obtenir une poudre de silice, puis

(ii) on met en suspension dans l'eau une quantité de ladite poudre de silice telle que l'extrait sec de la suspension finale est compris entre 10 et 40 %.

Les suspensions obtenues par ce procédé 5 présentent également les mêmes propriétés de faible viscosité, de grande stabilité avec un extrait sec élevé.

Le lavage aux solvants organiques permet de déplacer l'eau présente dans les pores du gâteau. Les solvants utilisés à cet effet sont de préférence des 10 solvants polaires, et en particulier l'éthanol et l'éther, qui peuvent être utilisés en mélange.

En particulier, on peut effectuer :

- un premier lavage à l'éthanol
- un second lavage avec un mélange éthanol/é-

15      ther 50/50

- un troisième lavage à l'éther.

Le gâteau ainsi lavé peut être séché, par exemple à l'air ambiant. On obtient une teneur en eau libre d'environ 6-8 % tout à fait comparable à celle 20 obtenue avec un séchage par atomisation.

Le présent type de séchage permet d'empêcher l'effondrement de porosité dû à l'action des forces de capillarité lors du séchage.

On obtient ainsi une poudre très peu agglo- 25 mérée, de porosité (mesurée par porosimétrie au mercure) très supérieure à celle obtenue par les techniques de séchage par atomisation.

Cette poudre conduit, lorsqu'elle est remise 30 en suspension dans l'eau en quantité telle que la teneur en matière sèche de la suspension est comprise entre 10 et 40 %, à des suspensions moins visqueuses que celles obtenues par remise en suspension d'une poudre obtenue classiquement par séchage par atomisation, et dont les caractéristiques de viscosité et granulométrie sont 35 identiques à celles décrites précédemment.

Les suspensions concentrées de silice selon l'invention présentant des caractéristiques rhéologiques et granulométriques améliorées peuvent être utilisées dans toutes les applications des sols de silice où les propriétés de transparence ou de translucidité ne sont pas nécessaires.

A cet égard, l'invention a également pour objet l'utilisation desdites suspensions en substitution des sols de silice dans des applications diverses telles que :

- les revêtements anti-corrosion,
- le béton, les suspensions de silice permettant notamment d'accélérer la prise des bétons et/ou d'améliorer les propriétés mécaniques ;
- le papier, où les suspensions peuvent être utilisées comme charge ou bien comme agent de rétention des charges et fibres fines ;
- les colles minérales, pour le papier, le carton, le bâtiment.

La présente invention est illustrée par les exemples suivants.

Dans les exemples suivants, les caractéristiques granulométriques des suspensions de silice sont déterminées grâce à une mesure granulométrique effectuée sur les suspensions, à l'aide d'un granulomètre CILAS.

Le mode opératoire est le suivant :

On dilue la suspension par ajout d'eau permutée jusqu'à l'obtention d'une suspension aqueuse à 4 % de silice qui est homogénéisée pendant 2 minutes par agitation magnétique.

On introduit dans la cuve du granulomètre un volume connu (exprimé en ml) de la suspension homogénéisée et on réalise la mesure granulométrique permettant de déterminer  $D_{50}$ .

On calcule le rapport (10 x volume de suspen-

sion introduite en ml) / (densité optique de la suspension détectée par le granulomètre), indicatif du taux de fines.

5 En principe, on introduit un volume de suspension tel que l'on puisse obtenir une densité optique proche de 20.

On détermine également dans les exemples des caractéristiques granulométriques de poudre de silice séchée. Le mode opératoire est le suivant :

10 On pèse dans un pilulier ( $h = 6$  cm et diamètre = 4 cm) 2 grammes de silice obtenue par atomisation de la suspension et l'on complète à 50 grammes par ajout d'eau permutée. On réalise ainsi une suspension aqueuse à 4 % de silice qui est homogénéisée pendant 2  
15 minutes par agitation magnétique. La suspension est ensuite désagglomérée aux ultrasons.

20 On mesure ainsi l'aptitude à la macro-désagglomération de la silice (rupture des objets de 0,1 à quelques dizaines de microns). On détermine de la même façon le diamètre médian  $D_{50}$  et le rapport ci-dessus, qui est alors le facteur de désagglomération aux ultrasons  $F_d$ .

25 On procède à la désagglomération sous ultrasons à l'aide d'un sonificateur VIBRACELL BIOBLOCK (600 W), équipé d'une sonde de diamètre 19 mm, comme suit :

30 La sonde étant immergée sur une longueur de 4 cm, on règle la puissance de sortie de manière à obtenir une déviation de l'aiguille du cadran de puissance indiquant 20 % (ce qui correspond à une énergie dissipée par l'embout de la sonde de 120 Watt/cm<sup>2</sup>). La désagglomération est effectuée pendant 420 secondes.

La mesure granulométrique est effectuée comme précédemment mais avec un granulomètre SYMPATEC à diffraction laser.

EXEMPLE 1

On effectue la réaction de précipitation suivante :

5           Dans un réacteur de 30 litres équipé d'une hélice mixel (vitesse de rotation = 350 tr/mn) et d'un système de régulation de température, on ajoute dix litres d'une solution de silicate de sodium à 5 g/l (rapport molaire SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O = 3,4).

10          La solution de silicate de sodium est portée à une température régulée à 85°C. On introduit alors pendant 3 minutes et 19 secondes sous agitation une solution d'acide sulfurique à 80 g/l à un débit de 0,077 l/mn : le taux de neutralisation du pied de cuve est 15          alors de 85 %.

20          On effectue alors pendant 70 mn une addition simultanée d'acide et de silicate de sodium à des débits et concentrations respectives de 0,077 l/mn et 80 g/l pour l'acide et de 0,107 l/mn et 130 g/l pour le silicate. Le taux de neutralisation instantané est de 87 % et le taux de consolidation (masse de silice ajoutée pendant l'addition simultanée/masse de silice présente dans le pied de cuve) est de 19,5 %.

25          On arrête ensuite l'addition de silicate et 1'on poursuit l'addition d'acide pendant 10 mn de manière à atteindre un pH final de 4.

30          La bouillie est ensuite filtrée sur filtre sous vide, lavée avec 10 litres d'eau de manière à obtenir une conductivité du gâteau (mesurée à 5 % d'extrait sec) inférieure à 1000 µS. Le gâteau obtenu G1 présente un extrait sec de 13 %.

              On séche une fraction du gâteau par atomisation. La silice ainsi obtenue S1 présente les caractéristiques suivantes :

35           - surface spécifique mesurée par la méthode

BET : 230 m<sup>2</sup>/g ;

- caractéristiques granulométriques après application d'ultrasons (granulomètre SYMPATEC) :

D<sub>50</sub> = 0,8 µm

5 F<sub>p</sub> = 20

On prépare ensuite un gâteau enrichi en silice par réempâtage du gâteau G1 avec la silice S1.

10 A 2 kg du gâteau G1 (13% d'extrait sec) homogénéisé à l'aide d'un appareil ULTRA TURRAX IKA T50, on ajoute 175 grammes de silice S1, de manière à obtenir un gâteau présentant un extrait sec de 20 %.

15 On effectue la désagglomération du gâteau en utilisant un SONIFICATEUR VIBRACELL BIOBLOCK (600 W) équipé d'une sonde de diamètre 19 mm.

On introduit 250 ml de gâteau dans un bêcher de 400 ml, puis on procède à la désagglomération comme suit :

20 La sonde étant immergée sur une longueur de 4 cm, on règle la puissance de sortie de manière à obtenir une déviation de l'aiguille du cadran de puissance indiquant 40 % (ce qui correspond à une énergie dissipée par l'embout de la sonde de 240 Watt/cm<sup>2</sup>). La désagglomération est effectuée pendant 4 minutes.

25 A l'issue de la désagglomération, on obtient une suspension caractérisée par :

- un extract sec de 20 %

- une viscosité sous faible cisaillement (50 s-1) inférieure à 2.10<sup>-2</sup> Pa.s

30 - caractéristiques granulométriques (granulomètre CILAS)

D<sub>50</sub> = 1 µm

F<sub>p</sub> = 30

35 Au bout d'une dizaine de jours, on observe un accroissement de la viscosité du sol de 2.10<sup>-2</sup> à 2.10<sup>-1</sup>

Pa.s. Ce phénomène est réversible, l'application d'ultrasons pendant 4 mn à la suspension de  $2.10^{-1}$  Pa.s permet en effet de retrouver une viscosité de  $2.10^{-2}$  Pa.s.  
La suspension est soumise au test de sémination sous 5 centrifugation.

On centrifuge 40 grammes de suspension à 7500 tours/minute pendant 30 minutes à compter de l'atteinte de la vitesse de rotation (la montée en régime de la centrifugeuse s'effectue en 10 minutes environ).

10 On recueille alors le surnageant de centrifugation que l'on sèche à 160 °C pendant 2 heures environ (jusqu'à obtention d'un poids de matière constant).

15 L'extrait sec du surnageant est de 6,16 g ce qui représente 77 % du poids de silice contenu dans les 40 g de suspension à 20 % de silice.

#### EXEMPLE COMPARATIF 1

20 On introduit dans un déliteur malaxeur CELLIER, 4 kg d'un gâteau préparé à partir d'une silice commercialisée par la société RHONE-POULENC CHIMIE sous la marque ZEOSIL 175 MP, obtenu par filtration presse caractérisé par un extrait sec de 22 % et une teneur en sulfate de soude de 1 %. On porte ce gâteau à 60°C et on 25 introduit simultanément pendant la déflocculation 12,6 ml d'une solution d'aluminate de sodium (contenant 22 % d'alumine et 18 % d'oxyde de sodium) et 7,15 ml d'acide sulfurique à 80 g/l, de manière à maintenir ce pH à 6,5.

Le ratio Al/SiO<sub>2</sub> est d'environ 2500 ppm.

30 On laisse mûrir pendant 20 minutes en poursuivant la déflocculation mécanique.

La suspension obtenue est caractérisée par :

- une viscosité de  $6.10^{-2}$  Pa.s sous un cisaillement de 50 s<sup>-1</sup>.

35 - un D<sub>50</sub> (mesuré après application d'ultra-

sons) de 10 µm.

On observe une décantation de la suspension au bout d'environ une semaine.

Le test de sédimentation sous centrifugation 5 permet de déterminer que le surnageant contient une quantité de silice s'élevant à 6% du poids de la silice contenue dans la suspension.

#### EXEMPLE 2

10 On effectue la réaction de précipitation suivante :

Dans un réacteur de 30 litres équipé d'une hélice mixel (vitesse de rotation = 350 tr/mn) et d'un système de régulation de température, on ajoute dix litres d'une solution de silicate de sodium à 5 g/l 15 (rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,4$ ).

La solution de silicate de sodium est portée à une température régulée à 85°C. On introduit alors pendant 3 minutes et 29 secondes sous agitation une solution d'acide sulfurique à 80 g/l à un débit de 0,073 l/mn : le taux de neutralisation du pied de cuve est alors de 85 %.

20 On effectue alors pendant 70 mn une addition simultanée d'acide et de silicate de sodium à des débits et concentrations respectives de 0,073 l/mn et 80 g/l pour l'acide et de 0,107 l/mn et 130 g/l pour le silicate. Le taux de neutralisation instantané est de 87 % et le taux de consolidation (masse de silice ajoutée pendant l'addition simultanée / masse de silice présente dans le pied de cuve) est de 19,5 %.

25 30 On arrête ensuite l'addition de silicate et l'on poursuit l'addition d'acide de manière à atteindre un pH final de 4.

35 La bouillie est ensuite filtrée sur filtre sous vide, lavée de manière à amener la teneur en sulfate de sodium à une valeur inférieure à 1 %. Le gâteau obtenu

G2 présente un extrait sec de 13 %.

5 kg de ce gâteau G2 sont homogénéisés par délitage mécanique dans un déliteur malaxeur CELLIER puis portés à une température de 60° C dans un bac agité.

On ajoute alors simultanément 9,2 ml de solution d'aluminate de sodium à 22 % en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et 18,3 % en Na<sub>2</sub>O (d = 1,505) et 5,2 ml d'une solution d'acide sulfurique à 80 g/l (d = 1,050) de manière à réguler le pH à une valeur de 6,3.

10 Le ratio Al/SiO<sub>2</sub> est d'environ 2500 ppm.

On effectue un mûrissement de 20 minutes sous agitation, puis on soumet la suspension à un délitage aux ultra-sons par fractions de 250 ml pendant 15 min, comme dans l'exemple 1.

15 A l'issue du délitage, on effectue une seconde filtration sous vide qui amène le gâteau à un extrait sec de 21 %.

20 Le gâteau est ensuite délité mécaniquement dans le malaxeur CELLIER puis aux ultra-sons dans les conditions de l'exemple 1.

Les caractéristiques de la suspension obtenue sont les suivantes et sont stables dans le temps :

25 - extrait sec : 21 %  
- viscosité par un cisaillement de 50 s<sup>-1</sup> :  
 $1,3 \cdot 10^{-2}$  Pa.s  
- quantité de silice retrouvée dans le surnageant (test de séédimentation sous centrifugation) : 77%

### EXEMPLE 3

30 On prépare une suspension de silice dans des conditions analogues à celles de l'exemple 2 avec les modifications opératoires suivantes :

35 La préparation du pied de cuve est réalisée de manière identique en introduisant l'acide sulfurique

à un débit de 0,078 l/min pour obtenir un taux de neutralisation de 90 %.

Le débit d'acide sulfurique est également de 0,078 l/min lors de l'addition simultanée de silicate et 5 d'acide qui dure 60 minutes de sorte que le taux de neutralisation instantané est de 93 % et le taux de consolidation de 16,6 %.

On sépare un gâteau G3 par filtration sous vide dont l'extrait sec est de 13 % et la teneur en 10 sulfate de sodium est inférieure à 1%.

5 kg de ce gâteau G3 sont homogénéisés par délitage mécanique dans un déliteur malaxeur CELLIER puis portés à une température de 60° C dans un bac agité.

15 On ajoute alors simultanément 11 ml de solution d'aluminate de sodium à 22 % en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 18,3 % en  $\text{Na}_2\text{O}$  ( $d = 1,505$ ) et 6,2 ml d'une solution d'acide sulfurique à 80 g/l ( $d = 1,050$ ) de manière à réguler le pH à une valeur de 6,3.

Le ratio  $\text{Al}:\text{SiO}_2$  est d'environ 3000 ppm.

20 On effectue un mûrissement de 20 minutes sous agitation, puis on soumet la suspension à un délitage aux ultra-sons par fractions de 250 ml pendant 15 min, comme dans l'exemple 1.

A l'issue du délitage, on effectue une 25 seconde filtration sous vide qui amène le gâteau à un extrait sec de 17,9 %.

Le gâteau est ensuite délité mécaniquement dans le malaxeur CELLIER puis aux ultra-sons dans les conditions de l'exemple 1.

30 Les caractéristiques de la suspension obtenue sont les suivantes et sont stables dans le temps :

- extrait sec : 17,9 %

- viscosité pour un cisaillement de 50 s<sup>-1</sup> :  
 $0,6 \cdot 10^{-2}$  Pa.s

35 - quantité de silice retrouvée dans le surna-

2.3

geant (test de sédimentation sous centrifugation) : 98 %

EXEMPLE 4

5 On prépare une suspension de silice dans des conditions analogues à celles de l'exemple 3 avec les différences suivantes :

10 La préparation du pied de cuve est réalisée de manière identique en introduisant l'acide sulfurique à un débit de 0,076 l/min pendant 3 minutes et 30 secondes pour obtenir un taux de neutralisation de 89 %.

15 Le débit d'acide sulfurique est également de 0,076 g/min lors de l'addition simultanée de silicate et d'acide qui dure 60 minutes de sorte que le taux de neutralisation instantané est de 91 % et le taux de consolidation de 16,6 %.

20 On sépare un gâteau G4 par filtration sous vide dont l'extrait sec est de 13 % et la teneur en sulfate de sodium est inférieure à 1%.

25 5 kg de ce gâteau G4 sont homogénéisés par délitage mécanique dans un déliteur malaxeur CELLIER puis portés à une température de 60° C dans un bac agité.

25 On ajoute alors simultanément 11 ml de solution d'aluminate de sodium à 22 % en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 18,3 % en Na<sub>2</sub>O ( $d = 1,505$ ) et 6,2 ml d'une solution d'acide sulfurique à 80 g/l ( $d = 1,050$ ) de manière à réguler le pH à une valeur de 6,3.

Le ratio Al/SiO<sub>2</sub> est d'environ 3000 ppm.

30 On effectue un mûrissement de 20 minutes sous agitation, puis on soumet la suspension à un délitage aux ultra-sons par fractions de 250 ml pendant 15 m, comme dans l'exemple 1.

35 A l'issue du délitage, on effectue une seconde filtration sous vide qui amène le gâteau à un extrait sec de 21,7 %.

24

Le gâteau est ensuite délité mécaniquement dans le malaxeur CELLIER puis aux ultra-sons dans les conditions de l'exemple 1.

Les caractéristiques de la suspension obtenue 5 sont les suivantes et

- extrait sec : 21,7 %
- viscosité pour un cisaillement de 50 s<sup>-1</sup> 1,8.10<sup>-2</sup> Pa.s
- quantité de silice retrouvée dans le surnageant (test de sémentation sous centrifugation) : 94 %

15

20

REVENDICATIONS

1. Suspension aqueuse de silice de précipitation, caractérisée en ce que sa teneur en matière sèche 5 est comprise entre 10 et 40 % en poids, sa viscosité est inférieure à  $4 \cdot 10^{-2}$  Pa.s pour un cisaillement de  $50 \text{ s}^{-1}$  et la quantité de silice contenue dans le surnageant obtenu après centrifugation de ladite suspension à 7500 tours par minute pendant 30 minutes représente plus de 50 % du 10 poids de la silice contenu dans la suspension.

2. Suspension selon la revendication 1, caractérisée en ce que sa teneur en matière sèche est comprise entre 15 et 35 % en poids.

3. Suspension selon la revendication 1 ou 2, 15 caractérisée en ce que sa viscosité est inférieure à  $2 \cdot 10^{-2}$  Pa.s pour un cisaillement de  $50 \text{ s}^{-1}$ .

4. Suspension selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la quantité de silice contenue dans le surnageant obtenu après centrifugation 20 de ladite suspension à 7500 tours par minute pendant 30 minutes représente plus 60 %, de préférence plus de 70 % du poids de la silice contenu dans la suspension.

5. Suspension selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la quantité de silice contenue dans le surnageant obtenu après centrifugation 25 de ladite suspension à 7500 tours par minute pendant 30 minutes représente plus de 90 % du poids de la silice contenue dans la suspension.

6. Suspension selon l'une des revendications 30 1 à 5, caractérisée en ce que la répartition granulométrique des agglomérats en suspension est telle que leur diamètre médian  $D_{50}$  est inférieur à 5  $\mu\text{m}$  et le facteur de désagglomération  $F_0$  est supérieur à 3 ml.

7. Suspension selon la revendication 1 à 6, 35 comprenant un gâteau de filtration provenant d'une

réaction de précipitation de silice et délité.

8. Suspension selon l'une des revendications 1 à 7, comprenant de l'aluminium en quantité telle que le rapport pondéral Al/SiO<sub>2</sub> soit compris entre 1000 et 5 3300 ppm.

9. Procédé de préparation d'une suspension selon l'une des revendications 1 à 8, comprenant :

(A) une réaction de précipitation de silice par action d'un agent acidifiant sur un silicate de métal alcalin M, pour laquelle :

(i) on forme un pied de cuve initial comportant une partie de la quantité totale du silicate de métal alcalin M engagé dans la réaction, la concentration en silicate exprimée en SiO<sub>2</sub> dans ledit pied de cuve étant inférieure à 20 g/l,

(ii) on ajoute l'agent acidifiant audit pied de cuve initial jusqu'à ce qu'au moins 5 % de la quantité de M<sub>2</sub>O présente dans ledit pied de cuve initial soient neutralisés,

(iii) on ajoute au milieu réactionnel simultanément de l'agent acidifiant et la quantité restante de silicate de métal alcalin M telle que la rapport (quantité de silice ajoutée)/(quantité de silice présente dans le pied de cuve initial) soit compris entre 10 et 100 ;

(B) la séparation du mélange réactionnel d'un gâteau de précipitation ayant un extrait sec compris entre 10 et 40 % ;

(C) la désagglomération dudit gâteau pour obtenir pour obtenir une suspension de faible viscosité.

10. Procédé de préparation d'une suspension selon l'une des revendications 1 à 8, comprenant :

(A) une réaction de précipitation de silice par action d'un agent acidifiant sur un silicate de métal alcalin M, pour laquelle :

(i) on forme un pied de cuve initial comportant au moins une partie de la quantité totale du silicate de métal alcalin M engagé dans la réaction et un électrolyte, la concentration en silicate exprimée en 5  $\text{SiO}_2$  dans ledit pied de cuve initial étant inférieure à 100 g/l et la concentration en électrolyte dans ledit pied de cuve initial étant inférieure à 17 g/l ;

10 (ii) on ajoute l'agent acidifiant audit pied de cuve jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel d'au moins environ 7 ;

(iii) on ajoute au milieu réactionnel de l'agent acidifiant et, le cas échéant, simultanément la quantité restante du silicate ;

15 (B) la séparation du mélange réactionnel d'un gâteau de précipitation ayant un extrait sec compris entre 10 et 40 % ;

(C) la désagglomération dudit gâteau pour obtenir une suspension de faible viscosité.

20 11. Procédé selon la revendication 9 ou 10, dans lequel, après l'étape (B), on ajoute audit gâteau de précipitation une quantité de poudre de silice telle que l'extrait sec du gâteau enrichi en silice est compris entre 10 et 40 %.

25 12. Procédé selon l'une des revendication 9 à 11, dans lequel, à l'étape (C), on dilue ledit gâteau de précipitation avec de l'eau.

30 13. Procédé selon l'une des revendications 9 à 12, dans lequel, à l'étape (C), on délite mécaniquement le gâteau de précipitation par broyage humide ou par ultrasonification.

35 14. Procédé selon l'une des revendications 9 à 13, dans lequel, à l'étape (C), on réalise un délitage chimique simultanément au délitage mécanique en acidifiant la suspension de silice de sorte que son pH soit inférieur à 4.

15. Procédé selon l'une des revendications 9 à 13, dans lequel, à l'étape (C), on réalise un délitage chimique conjointement au délitage mécanique en introduisant simultanément de l'acide sulfurique et de l'aluminate de sodium, de sorte que le pH de la suspension reste compris entre 6 et 7 et le rapport pondéral Al/SiO<sub>2</sub>, soit compris entre 1000 et 3300 ppm.

16. Procédé selon l'une des revendications 9 à 13, dans lequel, après l'étape A(iii), on ajoute au mélange réactionnel simultanément de l'acide sulfurique et de l'aluminate de sodium, de sorte que le pH du mélange reste compris entre 6 et 7 et le rapport pondéral Al/SiO<sub>2</sub>, soit compris entre 1000 et 3300 ppm, avant de procéder à l'étape (B).

17. Procédé selon l'une des revendications 9 à 11, dans lequel, à l'étape (C),

(i) on lave ledit gâteau de précipitation avec un ou des solvants organiques et on sèche le gâteau ainsi lavé pour obtenir une poudre de silice, et

(ii) on met en suspension dans l'eau une quantité de ladite poudre de silice telle que l'extrait sec de la suspension finale est compris entre 10 et 40 %.

18. Procédé selon la revendication 17, dans lequel le solvant est choisi parmi l'éthanol, l'éther ou un mélange éthanol/éther.

19. Utilisation d'une suspension selon l'une des revendications 1 à 8 pour la réalisation de revêtements anti-corrosion.

20. Utilisation d'une suspension selon l'une des revendications 1 à 8 pour la préparation de bétons.

21. Utilisation d'une suspension selon l'une des revendications 1 à 8 dans la préparation de papier.

## **INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Int'l. Appl. No.

PCT/FR 95/00901

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C01B33/141 C01B33/193 C09D5/08 C04B22/06 D21H17/68  
//C04B103.12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classifications and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
**IPC 6 C01B**

**Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched.**

**Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)**

#### C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP-A-0 520 862 (RHONE-POULENC CHIMIE) 30 December 1992 see page 10, line 22 - line 46 see page 15, line 35 - line 55 see page 16, line 28 - line 50 see page 19, line 55 - page 20, line 21 ---	10, 12, 13, 15
A	EP-A-0 329 509 (RHONE-POULENC CHIMIE) 23 August 1989 see the whole document ---	1-10, 21
A	WO-A-90 03330 (PPG INDUSTRIES, INC.) 5 April 1990 see claims 1-7, 12, 21, 24 see page 10, line 32 - line 36 ---	1-10, 21

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex

#### **• Special categories of cited documents :**

- A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
  - E\* earlier document but published on or after the international filing date
  - I\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
  - O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
  - P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
  - X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
  - Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
  - & document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search  6 September 1995	Date of mailing of the international search report  14.09.95
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer  Rigondaud, B

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**Inten. /nal Application No  
PCT/FR 95/00901

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP-A-0 368 722 (RHONE POULENC CHIMIE) 16 May 1990 see claim 1 see column 5, line 38 - line 43 -----	1, 19-21

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 95/00901

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-520862	30-12-92	FR-A-	2678259	31-12-92
		AU-B-	647282	17-03-94
		AU-A-	1853692	21-01-93
		CA-A-	2072399	27-12-92
		CN-A-	1069244	24-02-93
		JP-A-	5201719	10-08-93
		JP-B-	6074127	21-09-94
		US-A-	5403570	04-04-95
EP-A-329509	23-08-89	FR-A-	2627176	18-08-89
		AU-A-	2981589	17-08-89
		CA-A-	1334602	28-02-95
		DE-T-	68907419	14-10-93
		ES-T-	2057156	16-10-94
		JP-C-	1853417	07-07-94
		JP-A-	2009708	12-01-90
		PT-B-	89682	31-03-94
		US-A-	5418273	23-05-95
WO-A-9003330	05-04-90	US-A-	5030286	09-07-91
		CN-A-	1050364	03-04-91
		EP-A-	0435936	10-07-91
		JP-T-	4500500	30-01-92
		JP-B-	5007325	28-01-93
EP-A-368722	16-05-90	FR-A-	2638756	11-05-90
		AU-A-	4454889	17-05-90
		CA-A-	1331553	23-08-94
		DE-D-	68911869	10-02-94
		DE-T-	68911869	07-04-94
		ES-T-	2047697	01-03-94
		JP-C-	1853420	07-07-94
		JP-A-	2192416	30-07-90
		NO-B-	176253	21-11-94
		US-A-	5234493	10-08-93

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema. internationale No  
PCT/FR 95/00901

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
**CIB 6 C01B33/141 C01B33/193 C09D5/08 C04B22/06 D21H17/68**  
 //C04B103:12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
**CIB 6 C01B**

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porte la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP-A-0 520 862 (RHONE-POULENC CHIMIE) 30 Décembre 1992 voir page 10, ligne 22 - ligne 46 voir page 15, ligne 35 - ligne 55 voir page 16, ligne 28 - ligne 50 voir page 19, ligne 55 - page 20, ligne 21 ---	10, 12, 13, 15
A	EP-A-0 329 509 (RHONE-POULENC CHIMIE) 23 Août 1989 voir le document en entier ---	1-10, 21
A	WO-A-90 03330 (PPG INDUSTRIES, INC.) 5 Avril 1990 voir revendications 1-7, 12, 21, 24 voir page 10, ligne 32 - ligne 36 ---	1-10, 21

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgarion orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

1

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
6 Septembre 1995	14. 09. 95
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé  Rigondaud, B

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Demande internationale N°  
PCT/FR 95/00901

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP-A-0 368 722 (RHONE POULENC CHIMIE) 16 Mai 1990 voir revendication 1 voir colonne 5, ligne 38 - ligne 43 -----	1,19-21
1		

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Deme	Internationale No
PCT/FR	95/00901

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP-A-520862	30-12-92	FR-A- 2678259 AU-B- 647282 AU-A- 1853692 CA-A- 2072399 CN-A- 1069244 JP-A- 5201719 JP-B- 6074127 US-A- 5403570		31-12-92 17-03-94 21-01-93 27-12-92 24-02-93 10-08-93 21-09-94 04-04-95
EP-A-329509	23-08-89	FR-A- 2627176 AU-A- 2981589 CA-A- 1334602 DE-T- 68907419 ES-T- 2057156 JP-C- 1853417 JP-A- 2009708 PT-B- 89682 US-A- 5418273		18-08-89 17-08-89 28-02-95 14-10-93 16-10-94 07-07-94 12-01-90 31-03-94 23-05-95
WO-A-9003330	05-04-90	US-A- 5030286 CN-A- 1050364 EP-A- 0435936 JP-T- 4500500 JP-B- 5007325		09-07-91 03-04-91 10-07-91 30-01-92 28-01-93
EP-A-368722	16-05-90	FR-A- 2638756 AU-A- 4454889 CA-A- 1331553 DE-D- 68911869 DE-T- 68911869 ES-T- 2047697 JP-C- 1853420 JP-A- 2192416 NO-B- 176253 US-A- 5234493		11-05-90 17-05-90 23-08-94 10-02-94 07-04-94 01-03-94 07-07-94 30-07-90 21-11-94 10-08-93